

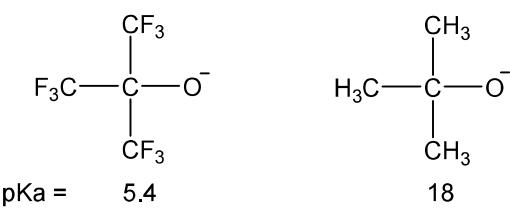
مثال : المركبات **Methanol** , **Ethanol** , **tert-Butyl alcohol** هي الأعلى كونه الأعلى ذوبانية في الماء .

pKa =	Methanol	Ethanol	Tert-Butyl alcohol
	15.20	16.00	18.00

كذلك للمجموعات الساحبة للإلكترونات تأثير مهم على حمضية الكحولات حيث تعمل على تثبيت أيون **alkoxide** وتكون قيمة **pKa** منخفضة .

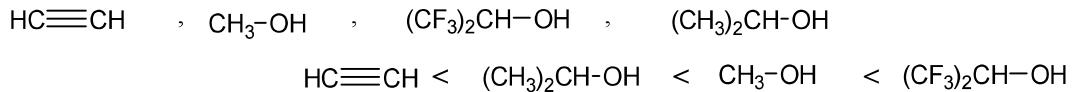
أمثلة

pKa =	Ethanol	, 2,2,2-Trifluoro ethanol
	16	12.43

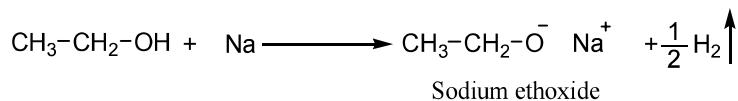


nonafluoro t-butyl alcohol **tert-Butyl alcohol**

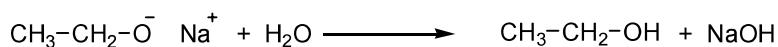
7-3 رتب المركبات التالية على أساس الزيادة في الحمضية ؟



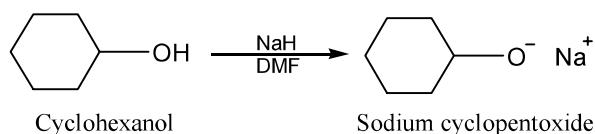
أ - التفاعل مع الفلزات القلوية Reaction with alkali metals : تتفاعل الكحولات كحمواص مع الفلزات القلوية K , Na , Li حيث تحل ذرة الفلز محل ذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل .



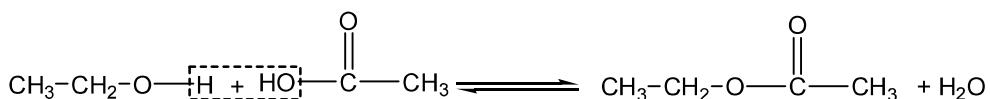
ويتحلل الألكوكسيد مائياً ويعطي الكحول وهيدروكسيد الصوديوم .



وذلك يتفاعل الكحول مع Sodium hydride ion H⁻ حيث أن H⁻ قاعدة قوية جداً .

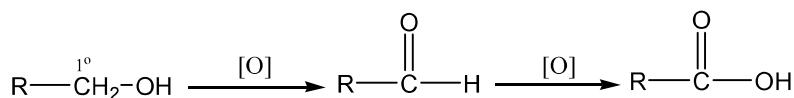


ب - تفاعل تكوين الإسترات Ester formation : تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها وتكون الإسترات والماء ويتم هذا التفاعل في وجود حمض الكبريتิก المركز ليعمل على نزع الماء ومنع حدوث التفاعل العكسي .

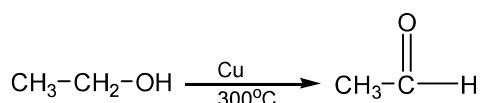


ج - تفاعل الأكسدة Oxidation : هي تفاعلات تتم على مجموعة الكربينول ويتوقف الناتج على نوع الكحول كما يلي :-

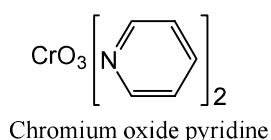
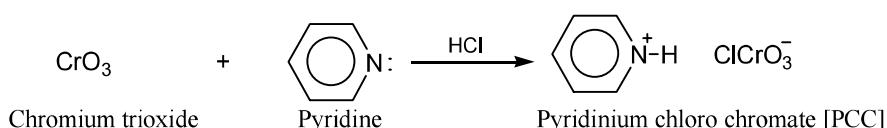
أكسدة الكحولات الأولية : تتآكسد الكحولات الأولية على خطوتين حيث تعطي الدهيدات أولاً ثم تتآكسد إلى أحماض كربوكسيلية .



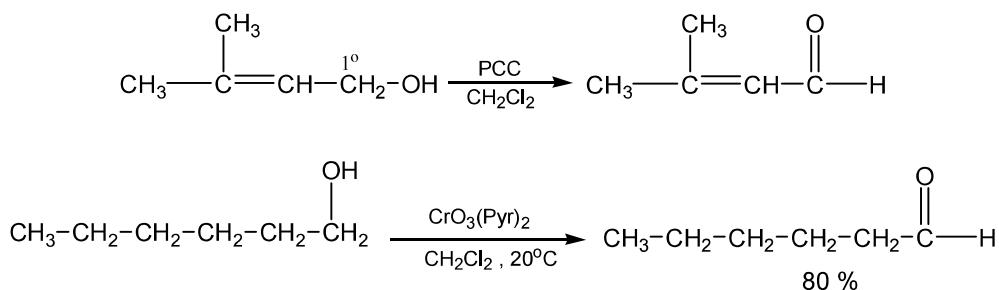
ولحصول على الألدهيد يتم إزالة من التفاعل حتى لا يتؤكسد إلى حمض كربوكسيلي وذلك اعتماداً على الفارق في درجة الغليان ولكن هذه الطريقة لا تعطي مردوداً عالٌ من الألدهيد لذلك تحضر صناعياً باستخدام فاز النحاس مع التسخين لإزالة الهيدروجين .



ومعملياً يستخدم معقد كاشف كولنز Pyridine-Chromic reagent PCC وكذلك Collins's reagent وكذا Corey's reagent يعرف بكاشف كوري

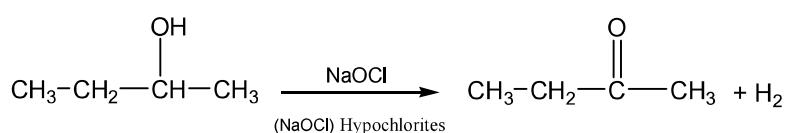
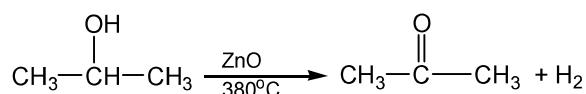
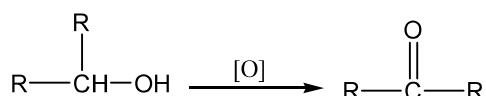


حيث تؤكسد هذه المعقّدات الكحولات الأولية إلى الألدهيدات ويتوقف التفاعل عند هذا الحد - ولا تؤثر هذه المعقّدات على الروابط الزوجية إن وجدت في جزء الكحول .



وعند استخدام العوامل المؤكسدة مثل : Jones's reagent أو كاشف KMnO_4 ، $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ عبارة عن CrO_3 في محلول مائي لحمض الكبريتيك تنتج أحماض كربوكسيلية .

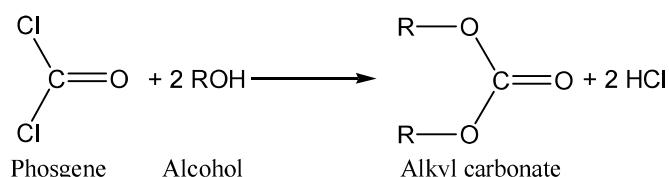
أكسدة الكحولات الثانوية : تتأكسد على خطوة واحدة وتعطي كيتون



أكسدة الكحولات الثالثية : لا تتأكسد تحت الظروف العاديّة لأنّ أكسدتها تتطلّب كسر رابطة C-C

د - إضافة الكحول للألكين (ص-190)

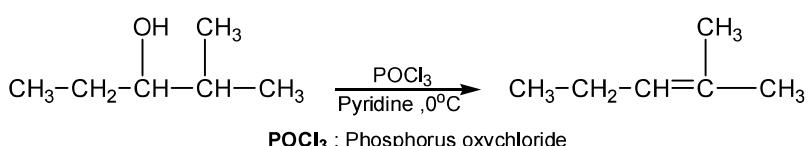
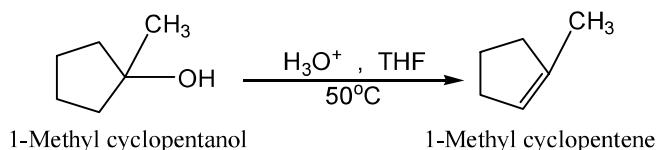
هـ - التفاعل مع الفوسجين reaction with Phosgene : يستخدم هذا التفاعل تجاريًا في تحضير كربونات الألکيل التي تستخدم كمذيبات عضوية .



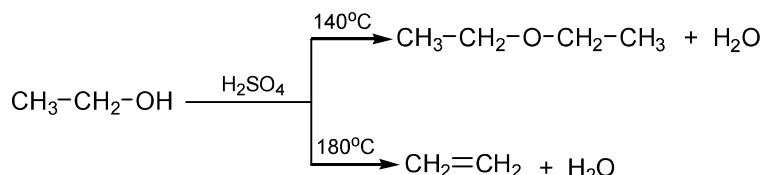
ثانياً / تفاعلات تتكسر فيها الرابطة C-O

أ - تفاعل نزع الماء Dehydration

تكوين الألكين : عند نزع الماء من الكحول يكون الألكين الأكثر استبدالاً هو الناتج الرئيسي وتكون فعالية

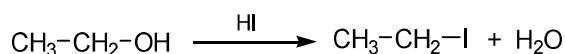
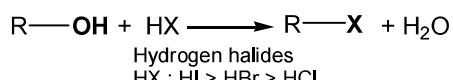


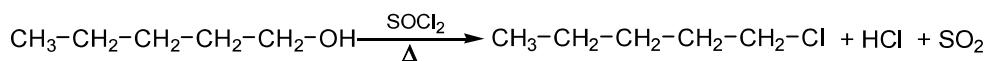
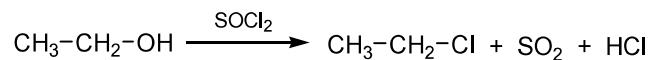
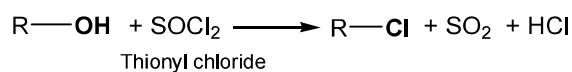
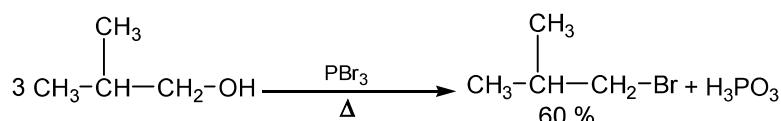
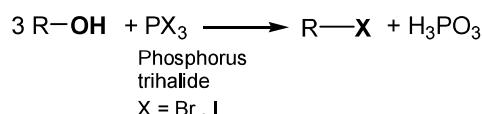
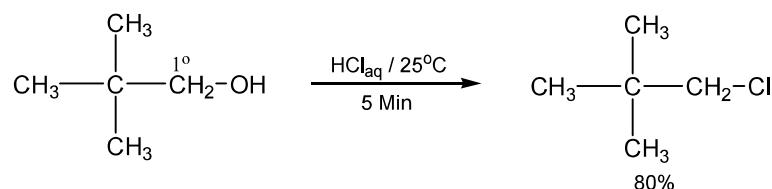
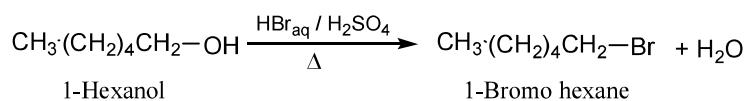
تكوين الإيثر : عند تسخين الكحول مع حمض الكبريتيك يفقد الكحول جزء ماء ويعتمد ناتج التفاعل على درجة الحرارة .



حيث ينزع حمض الكبريتيك جزء ماء من جزيئين من الكحول عند درجة حرارة 140°م (ص-¹⁸⁹) وينزع جزء ماء من جزء واحد من الكحول عند درجة حرارة 180°م

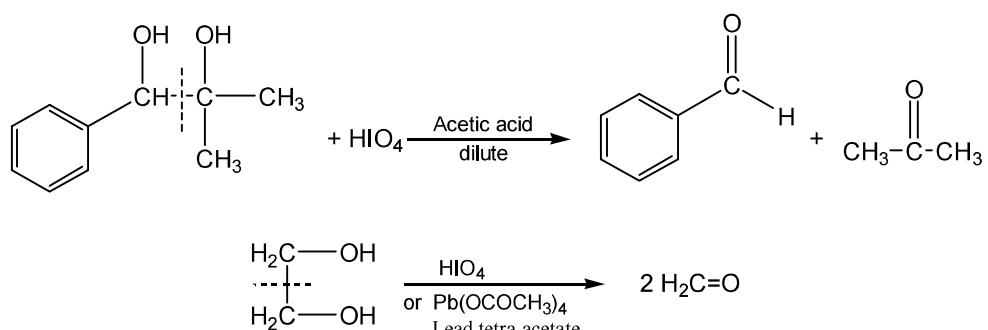
ب - التفاعل مع SOCl_2 , PBr_3 , HX



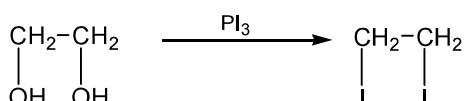


تفاعل الجلايكولات Reaction of glycols

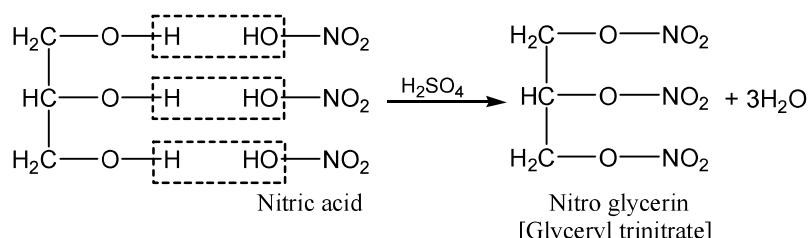
شطر الجلايكولات بالأكسدة Oxidative cleavage of Glycols : يمكن للرابطة C-C بين مجموعتي الكربينول في الجلايكولات أن تتشطر عن طريق التفاعل مع Periodic acid أو مع رباعي أسيتات الرصاص لتعطي مركبات كربونيل .



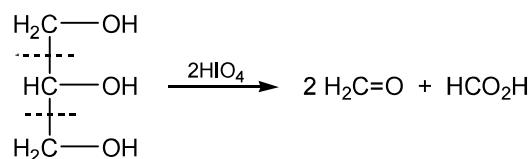
اختزال الجلايكولات :



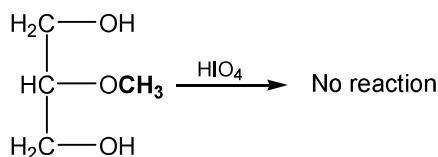
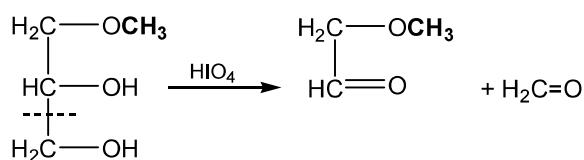
تفاعلات الجليسروл : يتتحول الجليسرول عند معالجته بحمض النتريليك والكبريتيك المركزين إلى نيترو جليسرين وهي مادة متفجرة تستخدم في صناعة الديناميت .



شطر الجليسرول : يتفاعل الجليسرول بنفس الطريقة التي تتفاعل بها الجلايكولات حيث ينশطر إلى الأدھيد وحمض کربوكسيلي كما يلي :-



يستخدم هذا التفاعل في التمييز بين مشكّلات الجليسرول أحادية الاستبدال كما يلي :-

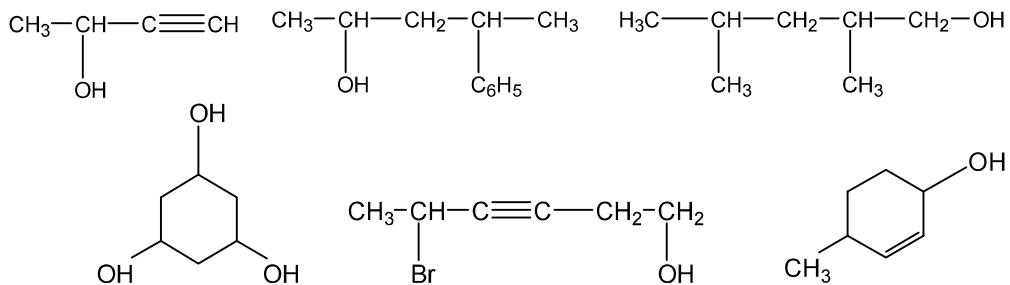


أسئلة

؟ 8-3 سم الكحولات التالية كمشتقات لم Ethyl alcohol

- i) 2-butanol
- ii) 3-pentanol
- iii) 2-Octanol
- iv) 2,6-dimethyl-4-heptanol

؟ 9-3 سم المركبات التالية حسب نظام IUPAC



؟ 10-3 ما هي أسماء وتركيبات النواتج المتوقعة من الاماهة المحفزة بالحمض لكل من الألكينات التالية ؟

- i) Ethene
- ii) propene
- iii) 2-methylpropene
- iv) 2-methyl-1-butene

؟ 11-3 ما هي التركيب البنائية للمركبات التالية ؟

- i) 2,4-Hexadiene-1,6-diol
- ii) 1,2,4-Cyclopantanetriol
- iii) 2-Ethyl-4-isopropyl cyclohexanol
- iv) sec-Butyl alcohol
- v) Neopentyl alcohol
- vi) cis-1,3-Cyclopentanediol
- vii) 3-Butyn-1-ol
- viii) 1-Phenyl-1-pentanol
- ix) o-Chloro benzyl alcohol
- x) 1,4-Butanediol [tetra-Methylene glycol]

- xi) 2-Butyne-1,4-diol
- xii) 2-Buten-1-ol [Crotyl alcohol]
- xiii) 3-Chloro-1,2-propandiol [α -Chloro hydrin]

12-3 ما هي النواتج المتوقعة من التفاعلات التالية ؟

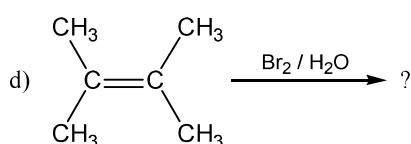
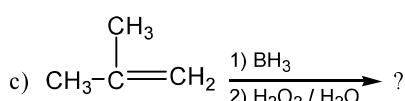
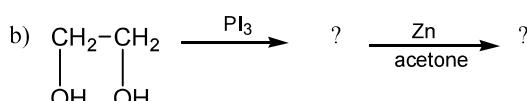
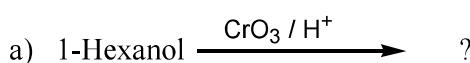
- i) Ethanol + (Ph-Mg-Br in ether)
- ii) Sodium ethoxide in ethanol + H_2O
- iii) 1-propanol + Na

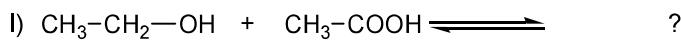
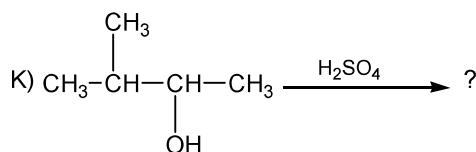
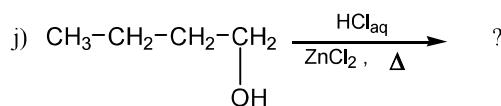
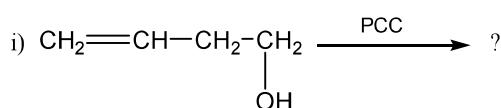
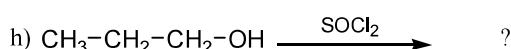
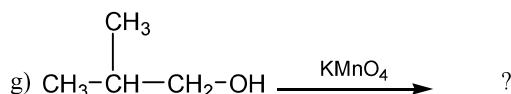
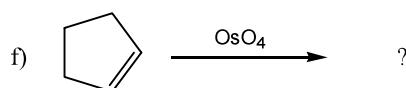
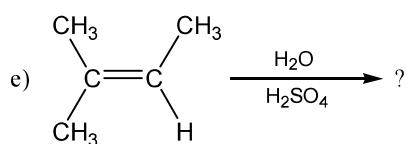
13-3 ما هو الناتج الرئيسي المتوقع من تفاعل الكحولات التالية مع $POCl_3$ in Pyridine

- i) cis-2-Methyl cyclohexanol , ii) trans-2-Methyl cyclohexanol

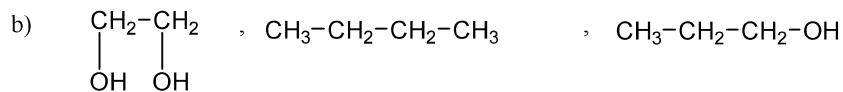
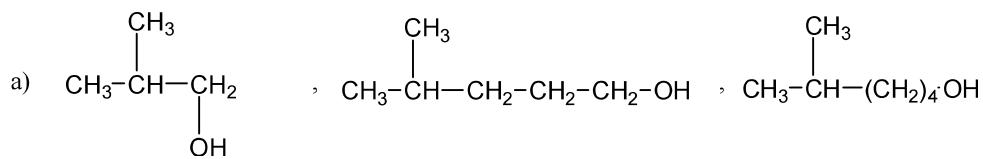
14-3 ما هو ناتج تفاعل 2-Hexanol مع كل من كاشف PCC وكاشف جونز وكاشف كولنر ؟

15-3 أكمل المعادلات الآتية ؟





16-3 أي مركب في كل مجموعة مما يلي له درجة غليان أعلى؟ ولماذا؟



3-17 ارسم التراكيب البنائية لجميع المتشكلات الكحولية للصيغة الجزيئية $C_5H_{12}O$ ؟ ثم صنفها إلى كحولات 1° , 2° أو 3° ؟ ثم أعطي كل واحد منها اسم نظامي وآخر شائع ؟

18-3 ما هو ناتج تفاعل **1-Propanol** مع الكواشف التالية ؟

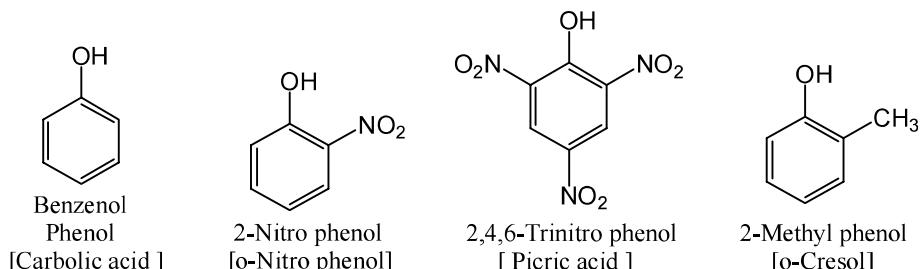
- 1) Na ,
- 2) Na then Bromo butane ,
- 3) $KMnO_4$, OH^- , heat
- 4) H_2SO_4 , $140^{\circ}C$,
- 5) Benzene and BF_3

19-3 تعرف على الكواشف في المعادلات التالية ؟

- i) $R-OH + A \longrightarrow R-Cl + H_3PO_3$
- ii) $R-OH + B \longrightarrow R-Cl + HCl + POCl_3$
- iii) $R-OH + C \longrightarrow R-Cl + H_3PO_4$
- iv) $R-OH + D \longrightarrow R-Cl + SO_2 + HCl$

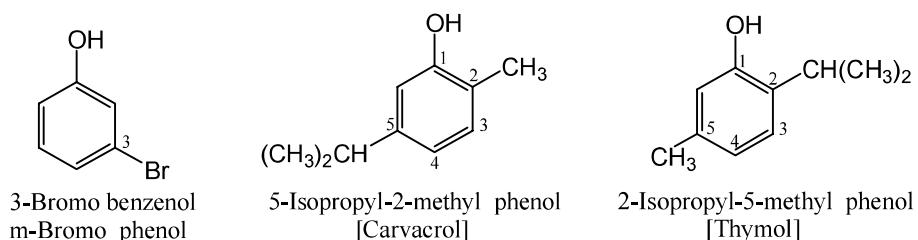
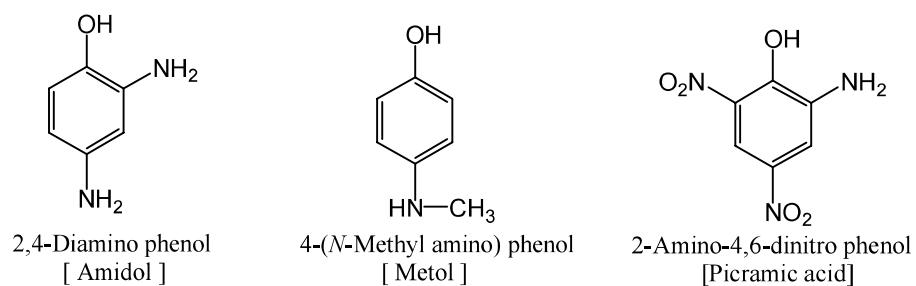
ثانياً / الفينولات Phenols

تسمية الفينولات : تسمى الفينولات كمشتقات لمركب الفينول مع إتباع قواعد تسمية البنزين (ص¹³¹).
أمثلة

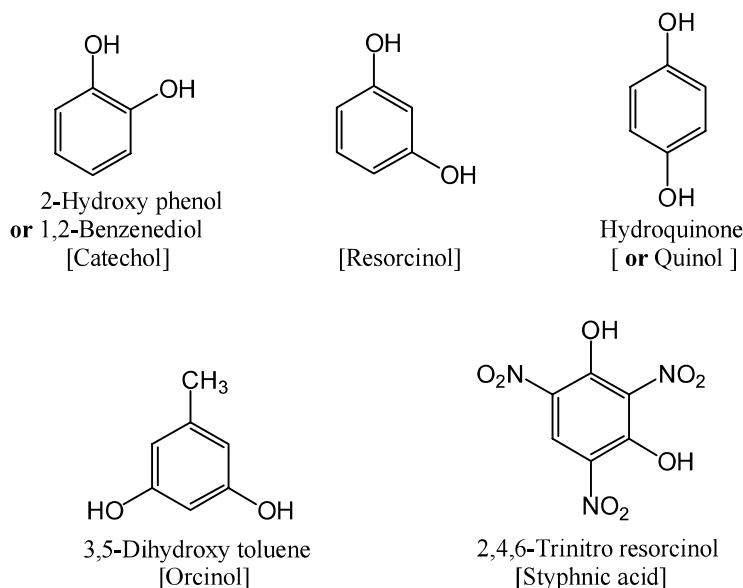


تصنيف الفينولات : تصنف الفينولات على حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل إلى :-

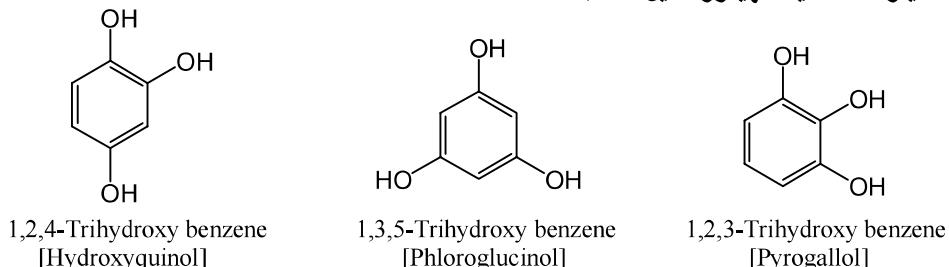
1 - فينولات أحادية الهيدروكسيل : وهي فينولات تحتوي على مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط مثل :



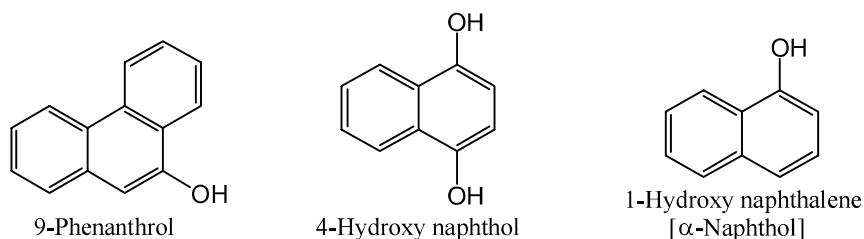
2 - فينولات ثنائية الهيدروكسيل : وتحتوي جزيئاتها على مجموعتي هيدروكسيل مثل :



3 - فينولات ثلاثة الهيدروكسيل مثل :

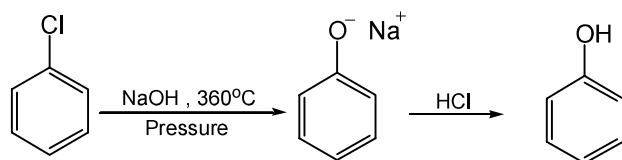


4 - فينولات تتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بأشباه البنزين مثل :

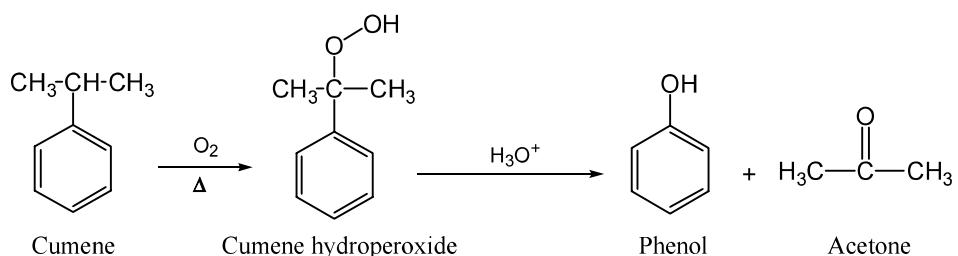


تحضير الفينول وبعض مشتقاته

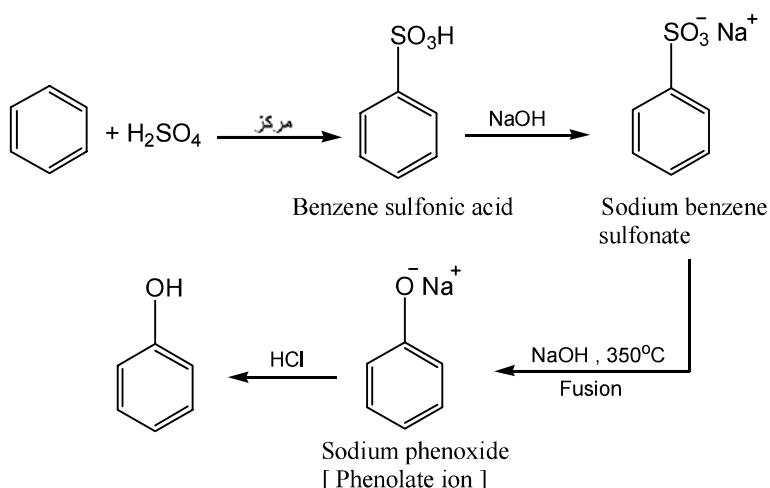
يحضر الفينول صناعياً من كلورو بنزين وفقاً لعمليات Dow process التالية :-



ولكن معظم الفينول يصنع في الوقت الحاضر من الكيوبين بالحمض في الهواء الجوي عند درجات حرارة عالية .

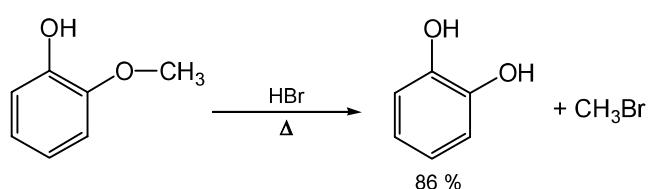


ويحضر من البنزين بتحويله إلى صوديوم بنزين سلفونات ثم تصهر مع القلوي وتعالج بحمض الهيدروكلوريك كما يلي :-

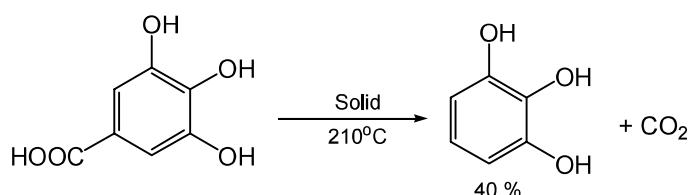


من الإيثرات (ص ١٩٦)

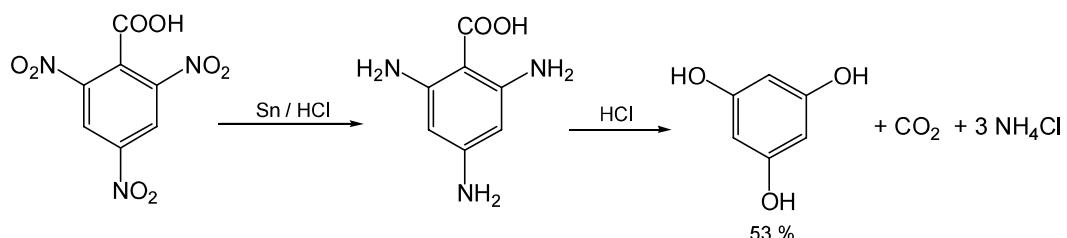
يحضر الكاتيكول من الإيثر الفينولي 2-Methoxy phenol كما يلي :-



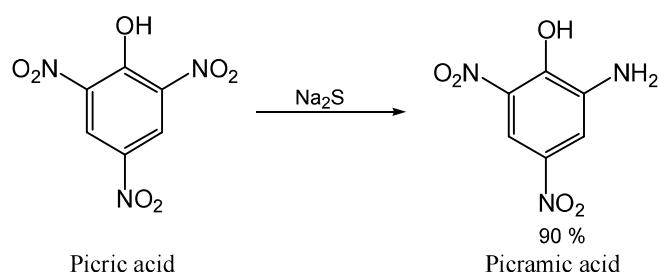
يحضر بايروجالول بتخزين Gallic acid الصلب عند درجة حرارة 210°C في بخار CO₂ أو بتخزين محلول مائي من Gallic acid عند درجة حرارة 120°C تحت ضغط عال .



ويحضر فلورجلسينول باختزال 2,4,6-Trinitro benzoic acid



يحضر حمض البكرميك باختزال حمض البكريك بواسطة Sodium sulphide Na₂S



الخواص الفيزيائية Physical properties

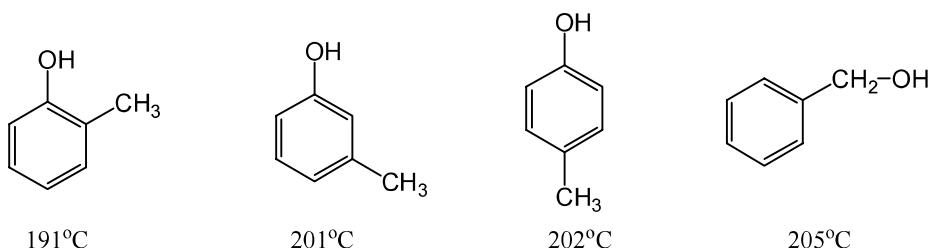
1 - درجة الغليان :

للفينولات درجات غليان مرتفعة بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ، وبمقارنتها بالكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نجد أن درجات غليان الفينولات أعلى وذلك بسبب حلقة الفينيل الساحبة للإلكترونات التي تزيد من استقطاب الرابطة O-H في مجموعة الهيدروكسيل فتكون روابط هيدروجينية أقوى من التي تكونها الكحولات ومثال على ذلك الفينول والسايكلو هكسانول لهما درجتي غليان 182°C ، 161.5°C على الترتيب .

2 - الذوبانية :

للفينولات ذاتية منخفضة في الماء بسبب احتواء هيكلها الكربوني على ست ذرات كربون على الأقل وتزداد ذوبانية الفينولات بزيادة مجموعات الهيدروكسيل على الحلقة حيث تبلغ ذاتية الفينول: 9.3 g/100ml H₂O وذاتية كاتيكول: 45 g/100ml H₂O

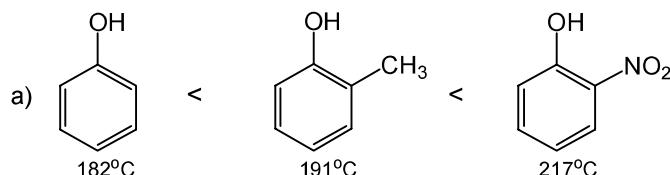
20-3 كيف تفسر أن درجة غليان Cresol أعلى من درجات غليان متشكّلات Benzyl alcohol ؟



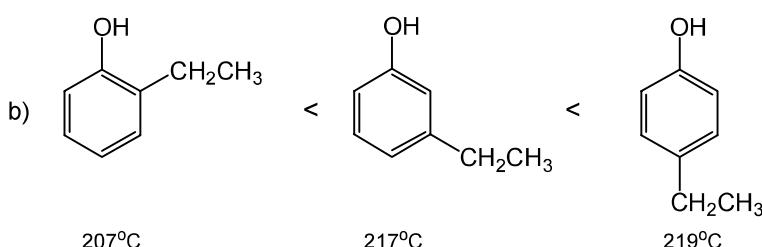
لأن مجموعة المثيل في متشكّلات الكرييسول تقلل من استقطاب مجموعة الهيدروكسيل أما في بنزيل الكحول فإن مجموعة الفينيل الساحبة للإلكترونات تعمل على زيادة استقطاب مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة الروابط الهيدروجينية فترتفع درجة الغليان .

3-21- رتب المركبات التالية في كل مجموعة على حسب الزيادة في درجة الغليان مع ذكر السبب ؟

- a) o-Nitro phenol , phenol , o-Cresol
- b) p-Ethyl phenol , o-Ethyl phenol , m-Ethyl phenol



بسبب زيادة الوزن الجزيئي



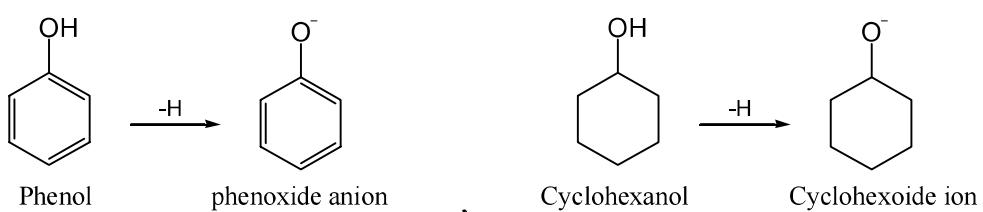
تؤثر الإعاقبة الفراغية للألكيل على الروابط الهيدروجينية التي تكونها مجموعة الهيدروكسيل فتقل درجة الغليان باقتراب مجموعة الألكيل من مجموعة الهيدروكسيل .

تفاعلات الفينولات

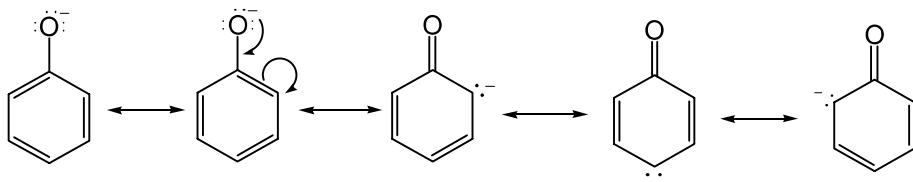
تنقسم تفاعلات الفينولات إلى قسمين ، تفاعلات تتم على مجموعة الهيدروكسيل وتفاعلات إحلال إلكتروفيلي تتم على حلقة البنزين .

أولا / التفاعلات التي تتم على مجموعة الهيدروكسيل

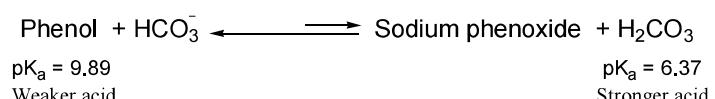
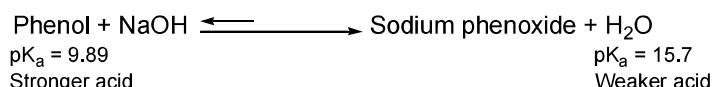
١ - الحموضية Acidity : تعتبر الفينولات أحماض ضعيفة ولكنها أعلى حموضية من الكحولات والمثال التالي يقارن بين الفينول والسيكلو هكسanol من حيث الخاصية الحمضية .



يفسر ارتفاع حموضية الفينولات عن الكحولات على أساس الرنين في حلقة الفينيل الذي يؤدي إلى سحب الإلكترونات من على ذرة الأكسجين في مجموعة الميدروكسيل فيقل تركيز الشحنة السالبة الجزئية عليها فيساعد ذلك على خروج البروتون من جزء الفينول ويصبح أيون الفينوكسيد مثبت بالرنين أكثر من جزء الفينول .



إن تفاعل تأين الفينول أقل امتصاصاً للحرارة من تأين الهاكسانول الحلقي لذلك فإن التفاعل سيكون في اتجاه تكوين أيون الفينوكسيد .



تزداد حموضية أيون الفينوكسيد بوجود مجاميع ساحبة للإلكترونات [EWG] حيث تزيد من ثباته وتقلل المجاميع الدافعة للإلكترونات [EDG] من ثبات أيون الفينوكسيد وبالتالي تقلل من حمضيته والجدول التالي يوضح ذلك من خلال قيم pK_a

المجموعة المستبدلة	pK_a موقع بارا	pK_a موقع ميتا	pK_a موقع أورثو
Phenol	9.89	9.89	9.89
-Br	9.25	8.85	8.39
-Cl	9.20	8.80	8.11
$-\text{NO}_2$	7.15	8.28	7.17
$-\text{CH}_3$	10.17	10.01	10.20

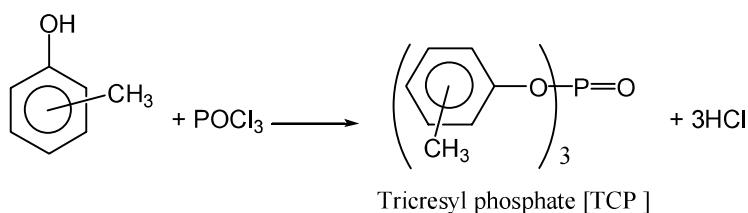
3-22 رتب المركبات التالية في كل مجموعة حسب الزيادة في الحمضية ؟

- a - Phenol , p-Methyl phenol , p-(Trifluoro methyl) phenol
- b - Benzyl alcohol , Phenol
- c - p-Bromo phenol , 2,4-Dibromo phenol , 2,4,6-Tri bromo phenol

- a – p-Methyl phenol < phenol < p-(Trifluoro methyl) phenol
- b – Benzyl alcohol < phenol
- c – p-Bromo phenol < 2,4-DiBromo phenol < 2,4,6-Tribromo phenol

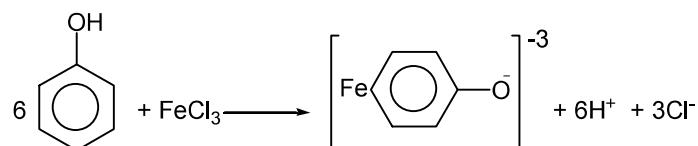
بـ . التفاعل مع POCl_3

تفاعل متسلسلات الكريسول (أورثو - ميتا - بارا) مع POCl_3 ويتتج TCP الذي يضاف لوقود الجازولين لزيادة جودته .



جـ . التفاعل مع كلوريد الحديديك Iron(III)chloride

يستخدم هذا التفاعل للكشف عن الفينولات لأنها تعطي محليل ذات ألواناً مميزة لكل مركب حيث يعطي الفينول لون بنفسجي ويعطي Cresol لون أزرق ويعطي Catechol لوناً أحضراً وكذلك يمكن استخدامه في تمييزها عن الكحولات حيث تفاعل مع كلوريد الحديديك وتعطي محليل غير ملونه .



3-23 كيف تميز باختبارين كيميائيين بين كل من : p-Cresol and Benzyl alcohol

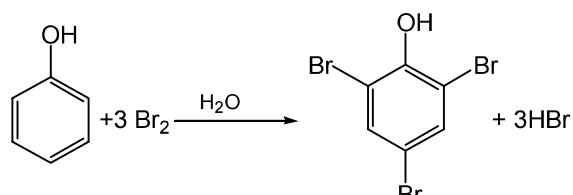
- i. يمكن استخدام التفاعل مع كلوريد الحديديك فينتج محلول أزرق اللون مع الكريسول و محلول غير ملون مع بنزيل الكحول .
- ii. عند استخدام هيدروكسيد الصوديوم يتفاعل الفينول ولا يتفاعل الكحول .

- تفاعل تكوين الإثيرات (اصطناع ويلiamsون ص¹⁸⁹.)

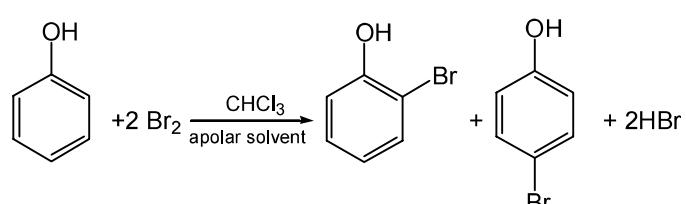
- تفاعل تكوين الأستر (ص²³⁷.)

ثانيا / تفاعلات الإحلال الإلكتروفيلية

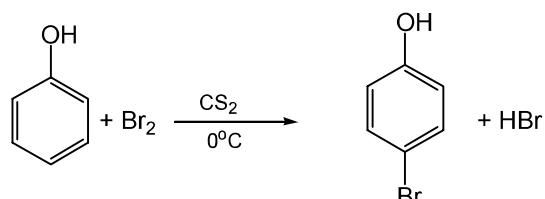
أ - الهلجنة : يتفاعل الفينول مع البروم في محلول مائي من دون الحاجة لحمض لويس لأن مجموعة الهيدروكسيل مجموعة منشطة قوية جداً ويعطي فينول ثلاثي الاستبدال بمردود 100% تقريباً .



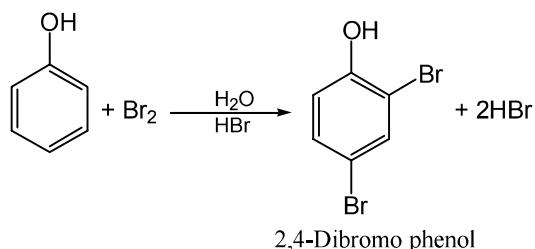
عند إجراء التفاعل باستخدام مذيب غير قطبي مثل الكلوروفورم ينتج خليط من متشكلي بارا و أورثو .



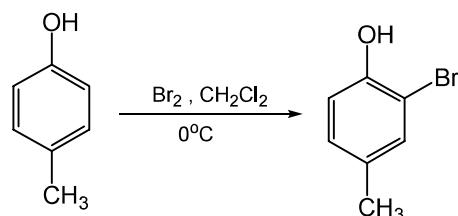
وللحصول على ناتج واحد أحادي الاستبدال يتم التفاعل في وجود رباعي كلورو ميثان أو ثانوي كبريتيد الكربون Carbon disulfide CS_2 عند درجات حرارة منخفضة فيكون الناتج الرئيسي هو متشكل بارا بمردود 82% تقريباً .



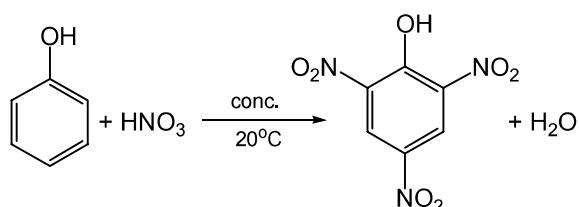
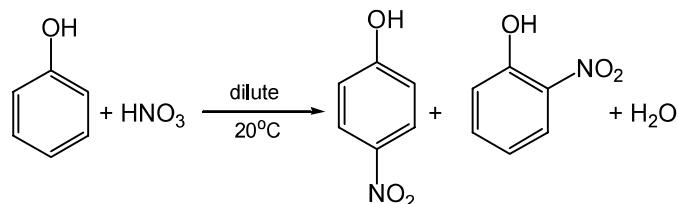
وللحصول على ناتج واحد ثلثي الاستبدال يستخدم محلول مائي لحمض قوي فيتوقف التفاعل عند الاستبدال الثاني بمردود 87 % تقريبا .



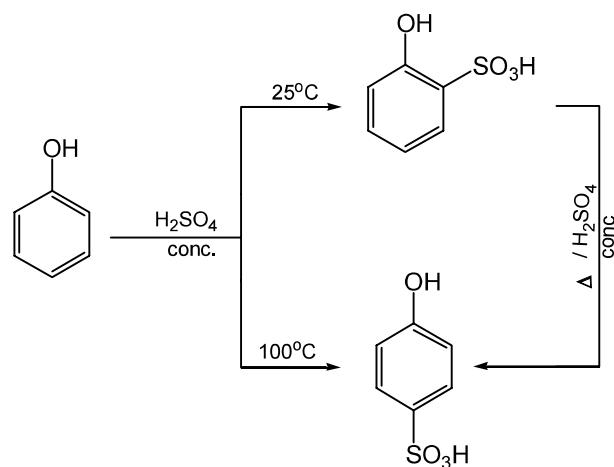
عند هلجة بارا - كريسول فإن ذرة الهالوجين تحل محل الهيدروجين الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل كونها أقوى من مجموعة الميثيل .



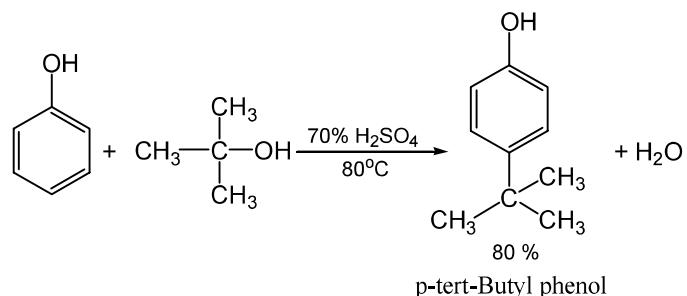
ب - النيترة : يتفاعل الفينول مع حمض النيتريك Nitric acid المخفف عند درجات حرارة منخفضة ويعطي خليط من متشكل أورشو وبارا ، ويتفاعل مع الحمض المركز وينتج حمض البكريك .



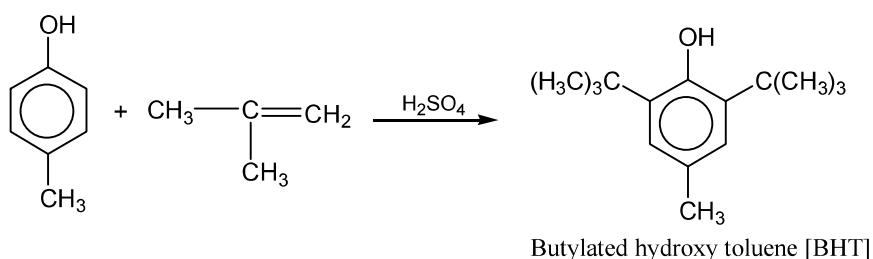
ج - السلفنة : يتفاعل الفينول مع حمض الكبريتิก المركز حيث يعطي متشكل أورثو عند درجات حرارة منخفضة ويعطي متشكل بارا عند درجات الحرارة العالية .

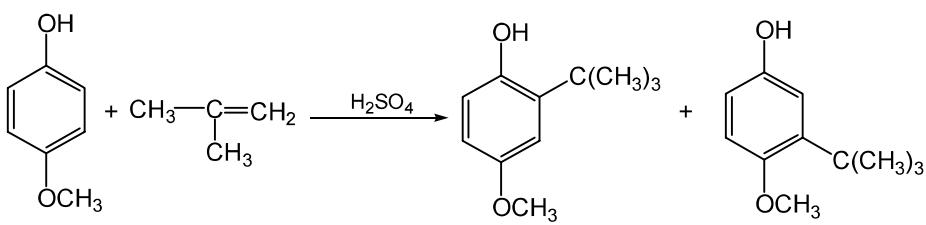


أكلاة فريدل - كرافت Friedel-Crafts alkylation

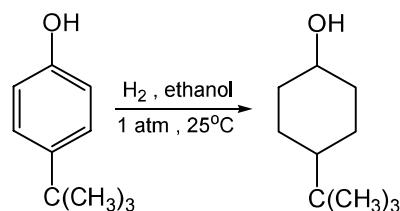


يستخدم تفاعل فريدل - كرافت في تحضير كل من BHT ، BHA التي تستخدم في حفظ الأطعمة ومنع تأكسدها .



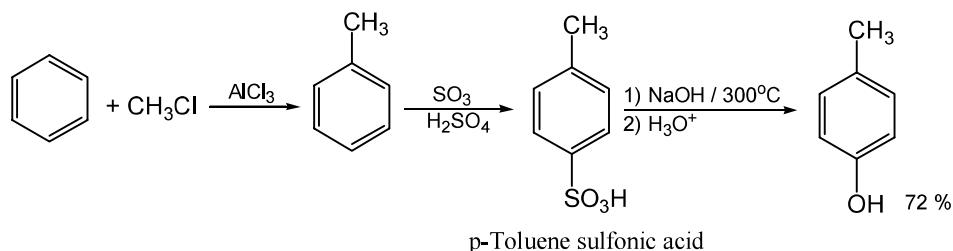


تفاعل الهدرجة Catalytic hydrogenation of aromatic ring : يتم هدرجة الحلقة الأروماتية عن طريق استخدام rhodium كربون كحفاز في وجود غاز الهيدروجين .

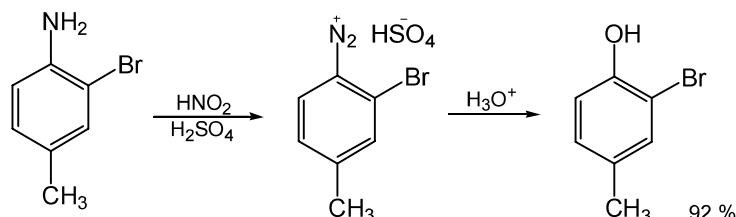


كيف تجري التحويلات الآتية ؟

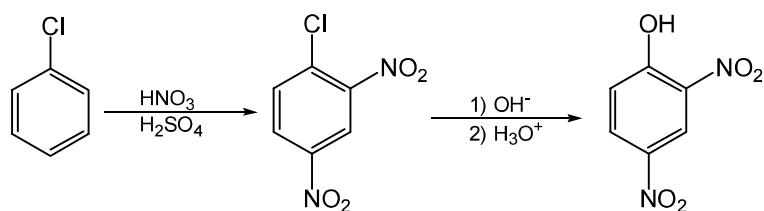
1) Benzene → p-Cresol



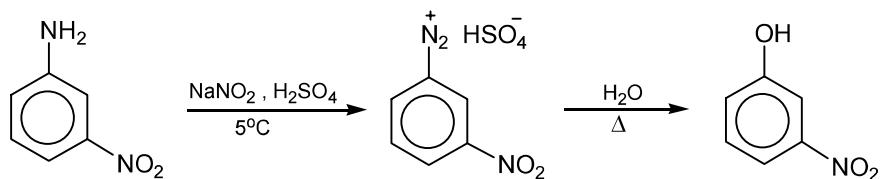
2) 2-Bromo-4-methyl aniline → 2-Bromo-4-methyl phenol



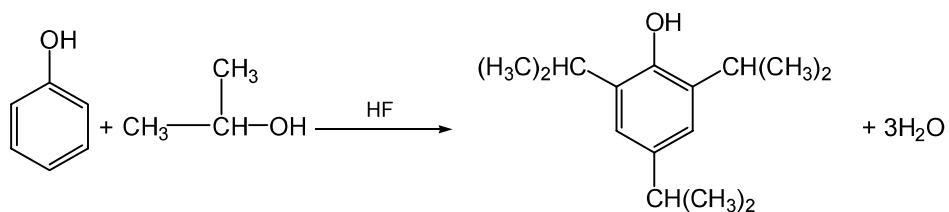
3) Chloro benzene → 2,4-Dinitro phenol



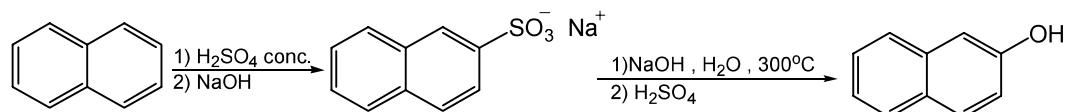
4) 3-Nitro aniline → 3-Nitro phenol



5) Phenol → 2,4,6-Triisopropyl phenol

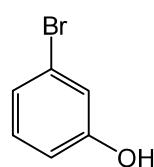
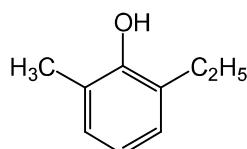
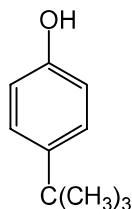


6) Naphthalene → 2-Naphthol



أسئلة

25-3 أعطي اسم مناسب للمركبات الآتية؟



26-3 اختر المركب الأكثر حموضة في كل زوج من الأزواج الآتية؟

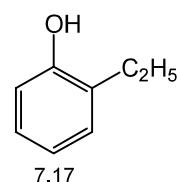
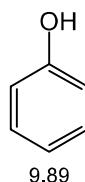
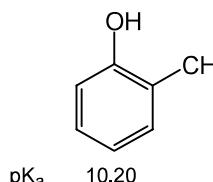
- a) 4-Methyl phenol , 4-Fluoro phenol
- b) 3-Nitro phenol , 3-Ethyl phenol
- c) 4-Methyl phenol , Benzyl alcohol

27-3 رتب الأيونات التالية على حسب زيادة الخاصية القاعدية ؟ OH^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$

28-3 كيف يمكن التمييز بين المركبات في المجموعات التالية ؟

- a) 4-Chloro phenol , 4-Chloro-1-methyl benzene
- b) 2-Hydroxy phenol , Resorcinol

29-3 رتب المركبات التالية على حسب زيادة ذوبانيتها في الماء ؟



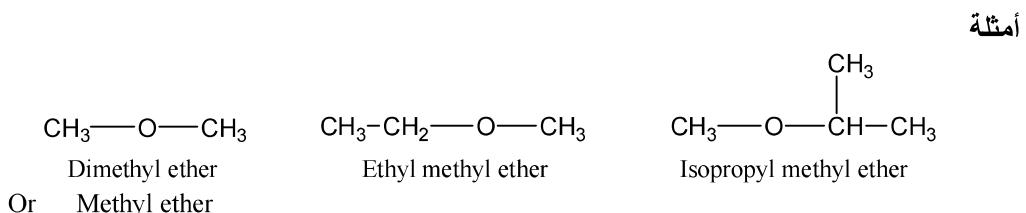
30-3 أي مركب له درجة غليان أعلى ؟ ولماذا ؟

- a) 2,6-Dimethyl phenol , 3,5-Dimethyl phenol
- b) 2,3-Dimethyl phenol , 3,4-Dimethyl phenol

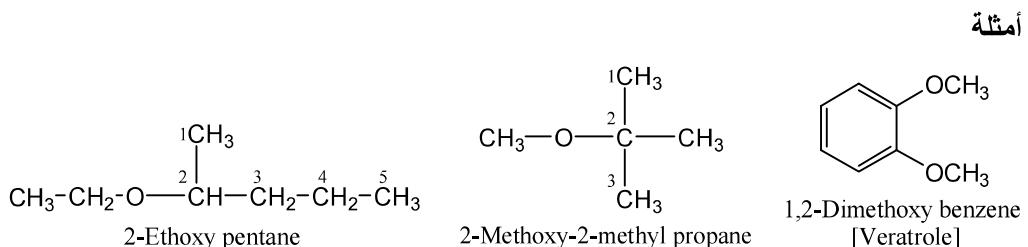
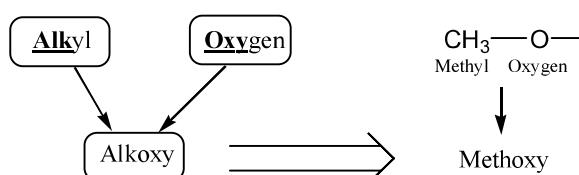
ثالثاً / إثيرات Ethers

تسمية الإثيرات

تسمى الإثيرات البسيطة عن طريق تسمية المجموعتين العضويتين المتصلتين بذرة الأكسجين ثم تتبع بكلمة Ether إيثر



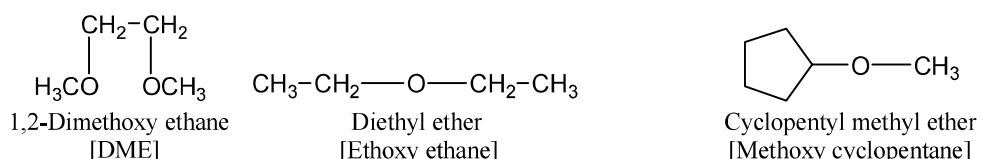
أما عند تسمية الإثيرات معقدة التركيب أو التي بها أكثر من رابطة إيثيرية فتسمى كمشتقات Alkoxy

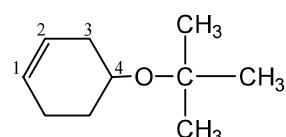


تصنيف الإثيرات

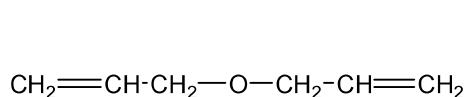
تصنف الإثيرات على حسب المجموعات العضوية المتصلة بذرة الأكسجين إلى :-

1 - إثيرات أليفاتية : وهي التي تتصل فيها ذرة الأكسجين بمجموعتي ألكيل مثل :



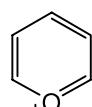


4-tert-Butoxy-1-cyclohexene

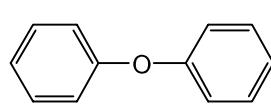


Diallyl ether

2 - إيثرات أروماتية : تتصل فيها ذرة الأكسجين بمجموعتي آريل أو تكون إيثرات حلقة مثل :

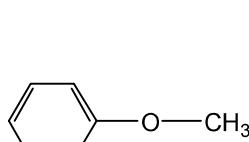


Pyrylium

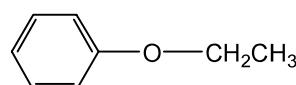


Diphenyl ether

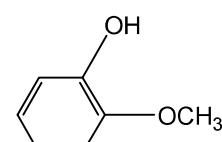
3 - إيثرات مختلطة : تتصل فيها ذرة الأكسجين بمجموعة آريل ومجموعة ألكيل مثل :



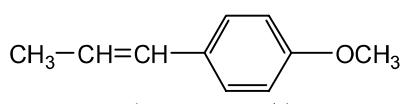
Methyl phenyl ether
[Anisole]



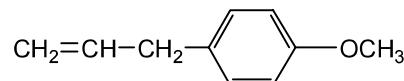
Ethyl phenyl ether
[Phenetol]



o-Hydroxy anisole
[Guaiacol]

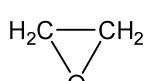


p-Methoxy propenyl benzene
[Anethol]

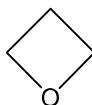


p-allyl anisole
[p-Stragole or Methyl chavicol]

4 - إيثرات حلقة : تكون فيها الرابطة الإيثرية جزءاً من الحلقة مثل :



Ethylene oxide
[Oxirane]



Oxetane



Tetrahydrofuran



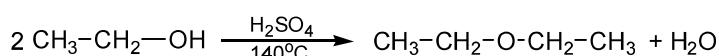
Furan



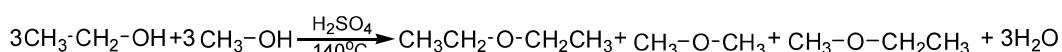
1,4-Dioxane

تحضير الإثيرات Preparation of ethers

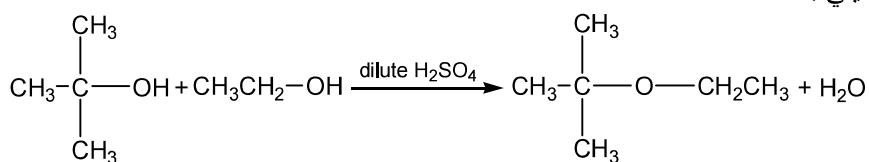
1 - نزع الماء من الكحول : ويتم بإضافة حمض الكبريتิก وتسخين الكحول عند درجة حرارة 140°م .



تعتبر هذه الطريقة محدودة في تحضير الإثيرات حيث تستخدم لتحضير الإثيرات المتماثلة من الكحولات الأولية فقط حيث ينتج أكين بجانب الإثير عند استخدام كحول ثانوي ، أما عند استخدام كحول ثالثي لا يتكون الإثير وذلك بسبب الإلعاقة الفراغية لمجموعات الأكيل وعند استخدام كحولات أولية مختلفة لـ تحضير إثير مختلط فإنه سينتج خليط من الإثيرات غير المتماثلة .

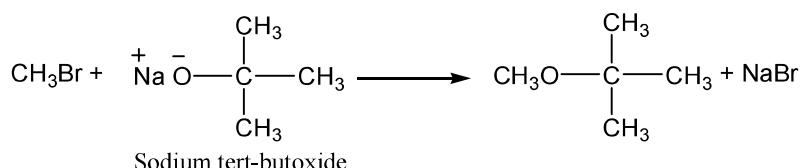
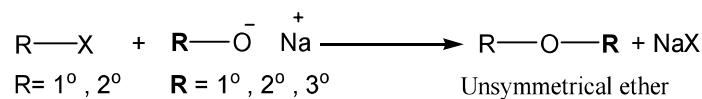


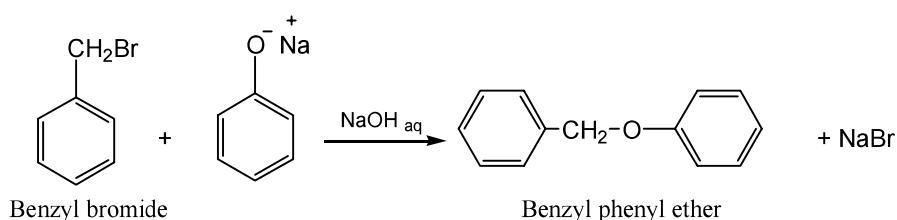
عند استخدام الإيثanol كمذيب وبتركيز عال مع tert-Butyl alcohol فأنه يتكون إثير مختلط وبمردود 95% كما يلي :-



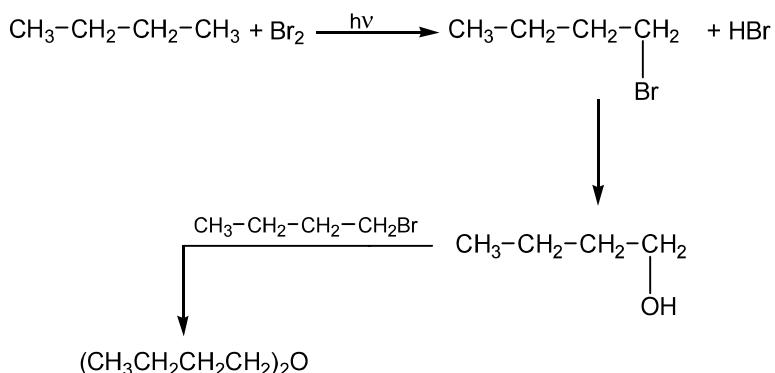
2 - اصطناع ويليامسون Williamson synthesis

نسبة للعالم الإنجليزي Alexander.W.Williamson حيث يعتبر من أهم الطرق لـ تحضير الإثيرات المختلطة وذلك بتفاعل هاليد الأكيل مع Sodium phenoxide أو Sodium alkoxide



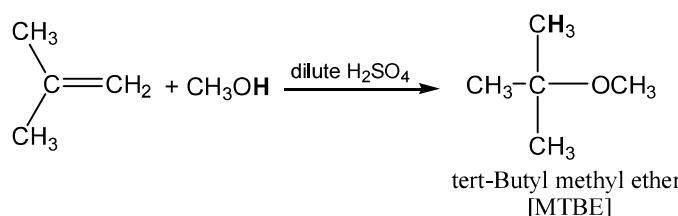


؟ n-Butyl ether كيف تحصل على n-Butane 31-3

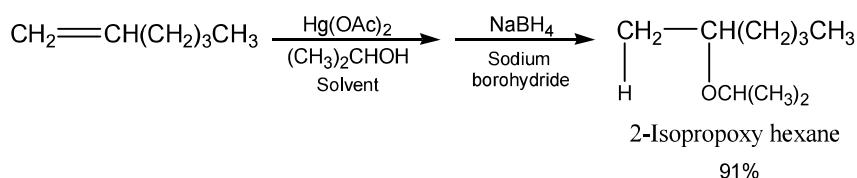


3 - إضافة الكحول للألكين :

يضاف الكحول للألكين في وجود حمض الكبريتิก المخفف كما يلي :-



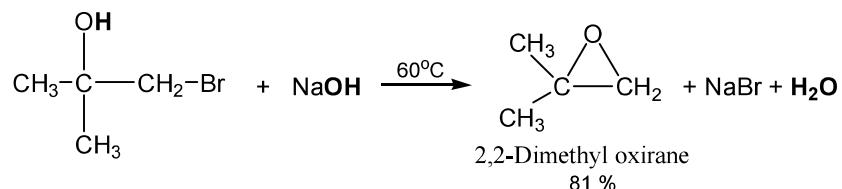
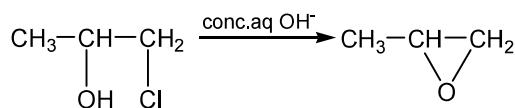
ويضاف الكحول للألكين باستخدام أسيتات الزئبقيك Alkoxymercuration-reduction كما يلي :-



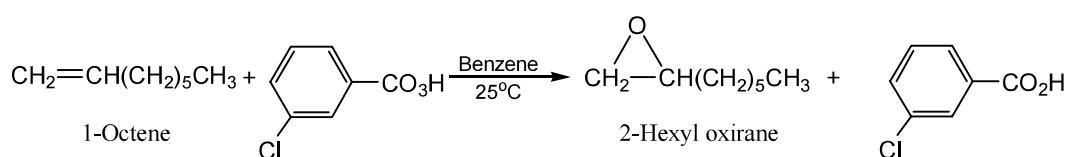
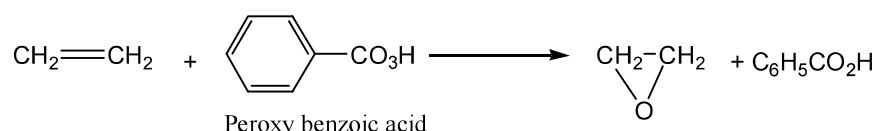
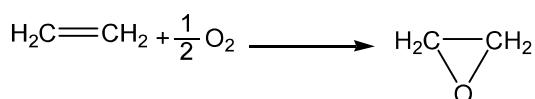
تحضير الإثيرات الحلقية

1- تحضير أكسيد الإيثيلين

أ - من مركبات هالوهيدرين From halohydrin

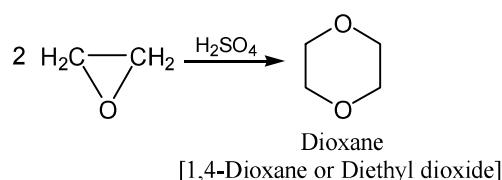


ب - أكسدة الألكين : يصنع بإمرار الإيثيلين على الفضة كحفاز في الهواء الجوي وتحت ضغط ودرجة حرارة (400 - 200 °م).

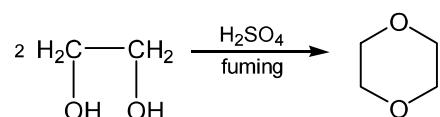


2 - تحضير الدايوكسان

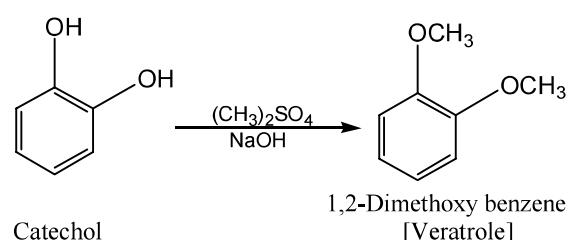
أ - من تقطير أكسيد الإيثيلين مع حمض الكبريتิก المخفف .



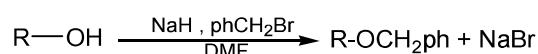
ب - يحضر بتحضير إيشيلين جلايكول مع حمض الكبريتิก المدخن Fuming sulphuric acid (وهو عبارة عن حمض الكبريتيك مذاب فيه غاز SO_3)



تحضير الإيثرات الأروماتية



تحضير الإيثرات البنزيلية : تحضر من الكحول كما يلي :-

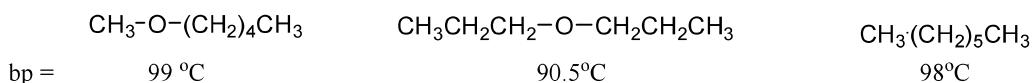


الخواص الفيزيائية

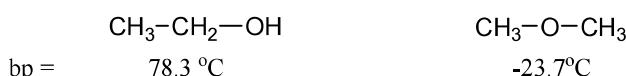
1 - درجة الغليان : للإيثرات درجات غليان منخفضة نظراً لعدم مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها حيث لا توجد ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة الأكسجين ، وبمقارنة درجات غليانها مع درجات غليان الألكانات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نجد أن لها درجات غليان أعلى وذلك بسبب قطبية جزيئاتها .



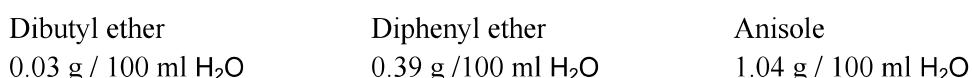
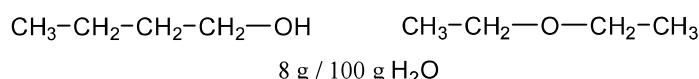
تنأثر قطبية الإيثرات بطول السلسلة الهيدروكربونية حيث كلما ازداد طول السلسلة كلما قلت قطبية جزئ الإيثر وبالتالي تقترب درجات غليانها من درجات غليان الألكانات المقابلة لها في الوزن الجزيئي .



درجات غليان الإثيرات أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي وذلك لمقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها .

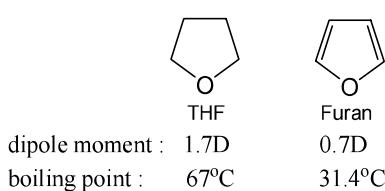


2 - الذوبانية : للإثيرات ذوبانية منخفضة في الماء حيث أنها تكون روابط هيدروجينية ضعيفة جداً مع هيدروجين الماء نظراً لحجم مجموعات الألكيل التي تعيق ارتباط ذرة الأكسجين بذرة الهيدروجين فمثلاً نجد أن أعلى الإثيرات الأليفاتية ذوبانية هو Dimethyl ether حيث يذوب كل 37 حجم منه في حجم واحد من الماء وذلك بسبب صغر مجموعة الميثيل وذوبانية Diethyl ether والمتشكل الكحولي 1-Butanol هي نفسها تقريباً .



وللإثيرات الحلقية المشبعة ذوبانية عالية جداً في الماء حيث يمتزج كل من الدايوكسان و THF بأي نسبة مع الماء (∞)

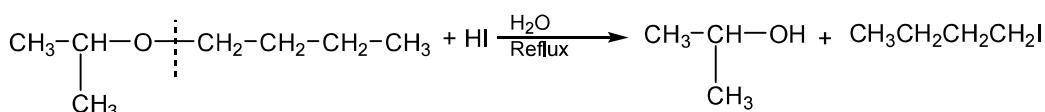
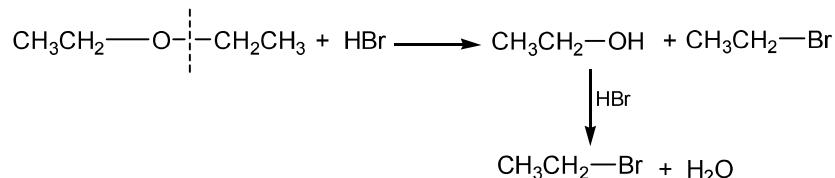
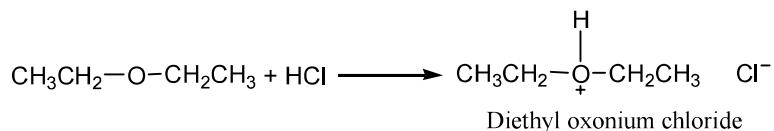
32-3 Furan إيثر غير مشبع THF إيثر مشبع ، فكيف تفسر قيم العزم القطبى ودرجتى الغليان لكل منها ؟



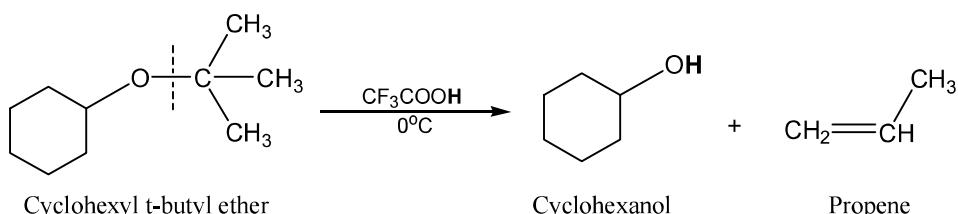
يرجع انخفاض قيمة العزم القطبى للـ **Furan** رغم احتوائه على إلكترونات π للررين داخل الحلقة الذي يجعل الشحنة غير متمركزة على ذرة الأكسجين عكس **THF** الذي تكون فيه إلكترونات σ مشدودة تجاه ذرة الأكسجين ذات الكهروسالبية العالية وبالتالي يكون جزء **THF** أعلى قطبية وأعلى درجة غليان .

تفاعلات الإيثرات Reaction of ethers

تفاعل الإيثرات مع الأحماض المعدنية القوية المركزية مثل H_2SO_4 ، HBr ، HI حيث تنكسر الرابطة الإيثيرية وتفسير مقدرة حمضي HBr ، HI على كسر الرابطة الإيثيرية هو أن أيوني البروم والليود نيوكلوفيلات أفضل من أيون الكلور بسبب الحجم .



تؤثر الإعاقبة المجمامية على نواتج التفاعل حيث يتكون هاليد الأكيل أولي في التفاعل السابق بسبب الإعاقبة في جزئ الإيثر وفي التفاعل التالي يتكون الألكين بدلاً من هاليد الأكيل .



عند ما يكون المركب الهيدروكسيلي الناتج كحول فإن التفاعل يعتمد على درجة الحرارة حيث يتفاعل مع الزيادة من الحمض على الساخن وينتج هاليد الأكيل ، أما إذا كان التفاعل على البارد فلا يتفاعل الكحول الناتج مع الحمض ، أما إذا كان فينولي فإنه لا يتفاعل مع الحمض (ص ١٧٨)